

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE 00/1510



REC'D 28 JUL 2000	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer PatentanmeldungPRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 199 24 906.7

**Anmeldetag:** 31. Mai 1999

**Anmelder/Inhaber:** DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Halbleiter-Gassensor, Gassensorsystem und  
Verfahren zur Gasanalyse

**IPC:** G 01 N, H 05 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Aqurks

## Halbleiter-Gassensor, Gassensorsystem und Verfahren zur Gasanalyse

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Halbleiter-Gassensor nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, ein Gassensorsystem und ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor.

In unterschiedlichen Bereichen ist die Gasanalyse von großer Bedeutung. Beispielsweise entstehen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe Kohlenmonoxid und Stickoxide bzw.  $\text{NO}_x$ , die sich wiederum in  $\text{O}_3$  umwandeln können. Die Belastung der Umwelt durch diese Stoffe ist erheblich. Daher ist es insbesondere erforderlich, Abgase von Verbrennungsmotoren zu analysieren um den Schadstoffausstoß zu reduzieren.

Eine Möglichkeit zur Gasanalyse bieten Halbleiter-Gassensoren, bei denen eine gassensitive Metalloxidschicht, wie beispielsweise  $\text{SnO}_2$ , auf eine bestimmte Meßtemperatur gebracht wird. Durch Messung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht bei einer bestimmten Temperatur lassen sich Gaskonzentrationen, zum Beispiel von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  oder  $\text{O}_3$ , bestimmen.

Der Artikel von B. Ruhland et al, „Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with  $\text{SnO}_2$  surfaces“, Sensors and Actuators B 50 (1998) S. 85-94, zeigt einen derartigen Halbleiter-Gassensor. Bei diesem bekannten Gassensor ist eine dünne Schicht aus  $\text{SnO}_2$  auf einer Heizstruktur angeordnet. Eine  $\text{SiO}_2$  Schicht trennt ein Heizelement von der gassensitiven  $\text{SnO}_2$  Schicht. Die Heizstruktur mit der gassensitiven Schicht ist auf einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Membrane angeordnet, die wiederum auf einem Siliziumsubstrat gelagert ist. Bei der Messung wird das Sensorelement durch das zu analysierende Gas angeströmt. Auch kann die Beaufschlagung mit den betreffenden Gaskomponenten durch Diffusion erfolgen.

Bei der Messung von Gasen mit mehreren Komponenten stellt sich das Problem, daß sich die Effekte der einzelnen Gaskomponenten im Meßsignal überlagern. Beispielsweise führt bei einer Meßtemperatur von  $400^\circ\text{C}$  eine Beaufschlagung der gassensitiven Schicht mit  $\text{CO}$  oder  $\text{NO}$  zu einer Reduzierung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht,

während eine Beaufschlagung mit  $\text{NO}_2$  bei dieser Temperatur zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands führt. Auch der Kontakt der gassensitiven Schicht mit Ozon führt zu einer Widerstandserhöhung. Daher können die einzelnen Konzentrationen im Gasgemisch oftmals nicht eindeutig bestimmt werden.

5

Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems besteht darin, eine Anordnung mehrerer Sensoren mit unterschiedlichen Meßtemperaturen vorzusehen. Während nämlich schon bei relativ geringen Temperaturen von  $150^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  eine erhebliche  $\text{NO}_2$ -Empfindlichkeit vorliegt, liegt eine geeignete Meßtemperatur für CO beispielsweise im Bereich von  $350^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$ . Die Anordnung mit einem ganzen Sensorarray ist aber aufwendig und dadurch mit relativ hohen Kosten verbunden.

10

Ein anderer Ansatz zur Lösung des Problems geht dahin, Vergleichsdatensätze für definierte Einzelgase und Gasgemische experimentell bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten. Die oben genannte Veröffentlichung sieht zu diesem Zweck vor, mehrere Sensorelemente mit einzelnen Gaskomponenten in definierten Konzentrationen zu beaufschlagen, um das Verhalten des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Mit dem so ermittelten Widerstandsverhalten ist es dann möglich, z. B. ein Gasgemisch aus CO und  $\text{NO}_2$  mit zwei Sensoren zu analysieren, wobei ein Sensor bei  $200^\circ\text{C}$  und ein Sensor bei  $400^\circ\text{C}$  betrieben wird. Ein Nachteil besteht jedoch darin, daß auf diese Weise nur eine Analyse von sehr einfachen Gasgemischen möglich ist. Auch bleiben Wechselwirkungen zwischen den Gasen unberücksichtigt.

15

20

Zusätzlich stört die hohe  $\text{O}_3$ -Empfindlichkeit die Messung erheblich. Die

Ozonempfindlichkeit überwiegt in vielen Fällen alle anderen Effekte. Beispielsweise kann bei Ozonkonzentrationen von über 100ppb das Meßsignal nur als Ozonsignal gedeutet werden.

25

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Halbleiter-Gassensor und eine Gassensoranordnung zu schaffen, der bzw. die zur Analyse eines Gases bzw. Gasgemisches mit mehreren Komponenten, wie z.B. auch Ozon, geeignet ist und darüber hinaus einfach und kostengünstig herstellbar ist. Weiterhin soll ein Verfahren zur

30

Gasanalyse angegeben werden, das die Analyse eines Gases bzw. Gasgemisches mit mehreren Komponenten mittels Halbleitersensoren ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch den Halbleiter-Gassensor gemäß Patentanspruch 1, das  
5 Gassensorsystem gemäß Patentanspruch 12 und das Verfahren zur Gasanalyse gemäß Patentanspruch 15 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale, Aspekte und Details der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen.

10 Der erfindungsgemäße Halbleiter-Gassensor umfaßt eine gassensitive Schicht, deren elektrische Leitfähigkeit durch Kontakt mit einem Gas veränderbar ist, einen Heizer zum Aufheizen der Schicht auf eine definierte Meßtemperatur, Kontaktelektroden zur Messung des elektrischen Widerstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht, und eine Kammer, in der die gassensitive Schicht angeordnet ist, wobei die  
15 Kammer nach außen hin abschließbar ist, und wobei das Volumen der Kammer so klein gewählt ist, daß mindestens eine Komponente des Gases oder Gasgemisches innerhalb einer vorbestimmten Meßzeit durch Umsetzung, z.B. an der gassensitiven Schicht, weitgehend erschöpft ist.

Dadurch läßt sich insbesondere der störende Einfluß von Ozon bei der Messung  
20 beseitigen.

Durch das kleine Kammervolumen werden einzelne Komponenten des Gases während der Messung umgewandelt, so daß sie keinen oder nur noch einen sehr geringen Beitrag zum Meßsignal liefern. Das verbleibende Meßsignal wird somit nicht mehr durch den Effekt der bereits umgesetzten Gaskomponente überlagert und die Konzentrationen der verbliebenen  
25 Komponenten können leichter ermittelt werden. Durch die Erfindung wird es möglich, die Konzentrationen unterschiedlicher Gaskomponenten in einem Gasgemisch zu bestimmen, ohne daß eine Vielzahl von Sensoren notwendig ist, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden müssen, und die eine aufwendige Auswertung erfordern. Auch kann die Gasanalyse in relativ kurzer Zeit erfolgen, wobei das Kammervolumen von  
30 der Art des zu analysierenden Gases und der gewünschten Meßdauer abhängt.

Vorteilhafterweise umfaßt der Halbleiter-Gassensor eine Regeleinrichtung zum treppenstufenförmigen Aufheizen der gassensitiven Schicht, so daß einzelne Komponenten des Gasgemisches bei vorbestimmten Meßtemperaturen selektiv umsetzbar sind.

- 5 Bevorzugt ist der Halbleiter-Gassensor mit Techniken der Mikromechanik beispielsweise in Si-Technologie hergestellt. Dies ermöglicht eine einfache, kostengünstige Herstellung und den serienmäßigen Einsatz des Sensors.
- 

Insbesondere kann ein Platin-Heizwiderstand, der mäanderförmig angeordnet ist, als Heizer verwendet werden. Auch sind die Kontaktelektroden bevorzugt aus Platin gefertigt.

- 10 Dadurch ergibt sich vor allem eine erhöhte Temperaturstabilität und eine gegenseitige Beeinflussung zwischen den Elektroden und dem Widerstandsmaterial wird vermieden.

Vorteilhafterweise ist zwischen dem Heizer und der gassensitiven Schicht eine Passivierungsschicht angeordnet, beispielsweise aus  $\text{SiO}_2$ , die als Isolator dient.

- 15 Insbesondere kann ein Siliziumsubstrat als Träger vorgesehen sein, sowie eine Nitridmembran, die den Heizer vom Träger trennt.

Die gassensitive Schicht ist bevorzugt aus  $\text{SnO}_2$  gefertigt, sie kann aber auch aus anderen Metalloxiden wie  $\text{WO}_3$  und Titanoxid, oder aus organischen Materialien wie Phtallocyanin gefertigt sein.

20

Bevorzugt ist der Halbleiter-Gassensor so gestaltet, daß er zur Messung der Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und/oder  $\text{O}_3$  geeignet ist. Die Kammer ist bevorzugt eine Mikrokammer, die z.B. aus Silizium gefertigt ist. Dabei beträgt das Kammervolumen  
25 vorteilhafterweise ca. 10 bis 500  $\mu\text{l}$ , bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{l}$ , und insbesondere bevorzugt ca. 40  $\mu\text{l}$ .

30

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Gassensorsystem bereitgestellt, das mehrere erfindungsgemäße Halbleiter-Gassensoren umfaßt, sowie eine Anordnung von steuerbaren Ventilen und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr. Dadurch wird es möglich, Redundanzen zu schaffen um die Lebensdauer des Systems auf kostengünstige Art und Weise zu erhöhen. Auch können eine Vielzahl der Gassensoren individuell eingesetzt

werden, und es kann insbesondere eine Verbesserung der Meßqualität bzw. Genauigkeit erreicht werden. Bevorzugt sind die Halbleiter-Gassensoren in der Art einer Parallelschaltung angeordnet, wobei die Ventile individuell steuerbar sind.

- 5 Gemäß einem noch weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor angegeben, das die folgenden Schritte umfaßt:
- Bereitstellen eines Halbleiter-Gassensors mit einer gassensitiven Schicht in einer abschließbaren Kammer, Befüllen der Kammer mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch und Abschließen der Kammer, Aufheizen der gassensitiven Schicht auf eine vorbestimmte Meßtemperatur, und Betrachten eines Meßsignals, das z.B. von der elektrischen Leitfähigkeit bzw. dem Ohm'schen Widerstand der gassensitiven Schicht abhängt, zu einem Zeitpunkt der Messung, zu dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, daß sie keinen oder nur einen relativ geringen Beitrag zum Meßsignal liefert, und Bestimmen des Gehalts zumindest einer übrigen Gaskomponente aus dem verbleibenden Meßsignal.

Durch das Verfahren können auf einfache Weise Gase bzw. Gasgemische mit mehreren Komponenten, insbesondere auch mit Ozon, analysiert werden, wobei der Aufwand gering ist und auf einfache Auswerteverfahren zurückgegriffen werden kann.

- 20 Vorteilhafterweise wird das Meßsignal an mindestens zwei verschiedenen Zeitpunkten der Messung zur Bestimmung der Gaskomponenten verwendet. Beispielsweise kann aus dem Maximum des Meßsignals und dem anschließenden Abfall des Signals die Konzentration zumindest einer Gaskomponente bestimmt werden. Vorteilhafterweise liegt die Meßtemperatur im Bereich von ca. 20°C bis 550°C, bevorzugt im Bereich von ca. 50°C bis 400°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von ca. 200°C oder 400°C. Dabei kann das Aufheizen schrittweise bzw. treppenstufenartig erfolgen, wobei die Messungen bei verschiedenen Temperaturstufen durchgeführt werden. Besonders bevorzugt wird bei dem Verfahren ein erfindungsgemäßer Halbleiter-Gassensor und/oder ein erfindungsgemäßes Gassensorsystem eingesetzt.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand der Figuren beispielhaft beschrieben, wobei

Figur 1 einen Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Halbleiter-Gassensor in  
5 schematischer Darstellung zeigt;

---

Figur 2a und b die Reaktionsmechanismen von CO und NO an der gassensitiven Schicht bei 400°C zeigen;

10 Figur 3a, b und c unterschiedliche Reaktionsmechanismen von NO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 200°C bzw. 400°C zeigen;

Figur 4 das Sensorsignal bei einer Ozonmessung zeigt;

15 Figur 5 das Sensorsignal bei einer NO<sub>2</sub>-Messung zeigt;

Figur 6 das Sensorsignal sowohl für eine reine NO<sub>2</sub>-Messung, als auch für eine Messung an O<sub>3</sub>, sowie an einem Gasgemisch aus NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> zeigt;

20 Figur 7 die Abhängigkeit der Sensorempfindlichkeit von Konzentrationen verschiedener Gase zeigt;

Figur 8 das Meßsignal für ein Gas zeigt, in dem Stickoxide und O<sub>3</sub>-Moleküle vorhanden sind;

25

Figur 9 eine Prinzipdarstellung des erfindungsgemäßen Gassensorsystems zeigt; und

Figur 10 die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Ozon unter no-flow Bedingungen bei verschiedenen Ozonkonzentrationen zeigt.

30

Figur 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Gassensor 10. Auf einem Wafer bzw. Siliziumsubstrat 1, das als Träger dient, ist als Passivierungsschicht eine Nitridmembran 2

angeordnet. Die Nitridmembran 2 dient bei der Herstellung des Wafers als Ätzstop. Auf der Membran 2 befindet sich ein Heizer 3, der durch einen Platin-Heizwiderstand gebildet wird. Der Platin-Heizwiderstand ist mäanderförmig auf der Membran 2 angeordnet und wird mit einer Spannung von bis zu ca. 5 Volt betrieben. Der Platin-Heizwiderstand bzw.

5 Heizer 3 hat eine hohe Temperaturstabilität, weshalb nur eine geringe Sensordrift auftritt.

Auf dem Heizer 3 ist eine Passivierungsschicht 4 angeordnet, die als Isolator dient und aus  $\text{SiO}_2$  gefertigt ist. Dies hat den Vorteil einer leichten und genauen Herstellung, die zudem kostengünstig ist. Auf der Passivierungsschicht 4 befindet sich die gassensitive Schicht 5 aus  $\text{SnO}_2$ . Kontaktelektroden 6a und 6b sind ebenfalls auf der Passivierungsschicht 4

10 angeordnet, um den elektrischen Widerstand der gassensitiven Schicht 5 zu bestimmen. Das so aufgebaute Sensorelement befindet sich in einer Kammer 7, die durch Ventile 8a und 8b nach außen hin abschließbar ist. Die Kammer 7 ist so klein gestaltet, daß Gaskomponenten bei der Messung in der Kammer umgesetzt werden und nach einer vorbestimmten Meßzeit nicht mehr oder nur noch unwesentlich zum Meßsignal beitragen.

15

Im vorliegenden Fall ist die Kammer 7 als Mikrokammer gestaltet, wobei das Kammervolumen ca.  $0,5\text{cm}^3$  beträgt. Je nach dem Meßzweck bzw. dem zu analysierenden Gas sind auch wesentlich kleinere Kammervolumen möglich, die z.B. auch im Bereich von ca.  $0,05\text{cm}^3$  liegen können. Derartig kleine Kammern können sehr gut in Mikrotechnologie

20 hergestellt werden. Bei der Messung herrschen in der Kammer sogenannte „No flow“

Bedingungen, d.h. es ist nur ein begrenzter Vorrat an Einzelgasen vorhanden, die zumindest zum Teil umgesetzt werden. Über die Ventile 8a,b und Gasleitungen 9 ist die Kammer 7 befüllbar und wird bei der Messung nach außen hin abgeschlossen. Dadurch erfolgt kein Nachdiffundieren von Gaskomponenten, wie es z.B. bei makroskopischen

25 Gasvolumen stattfindet. Die Kammer 7 kann auch ein größeres Volumen von bis zu einigen  $100\text{ }\mu\text{l}$  aufweisen. Jedoch ist ein Volumen im Bereich von 10 bis  $100\text{ }\mu\text{l}$  besonders vorteilhaft. Die Kammer ist in der bevorzugten Ausführungsform aus Silizium gefertigt.

Da das Kammervolumen vom jeweiligen Meßzweck abhängt, muß die Kammer 7 in ihrer  
30 Größe dementsprechend gestaltet bzw. ausgelegt sein. Beispielsweise wird das Volumen der Kammer 7 so gewählt, daß das Gas während einer bestimmten Meßdauer vom entferntesten Punkt der Kammer zum Sensorelement bzw. zur gassensitiven Schicht 5



diffundieren kann. Dort erfolgt dann die Umsetzung mindestens einer Gaskomponente, so daß der Gasvorrat hinsichtlich dieser mindestens einen Komponente innerhalb der gewünschten Meßzeit erschöpft bzw. umgesetzt ist. Dabei muß jedoch keine vollständige Umsetzung erfolgen, sondern es genügt, daß diese Komponente zu einem bestimmten

5 Zeitpunkt nicht mehr wesentlich zum Meßsignal beiträgt bzw. dieses nicht mehr störend überlagert. D.h., die Umsetzung muß während der vorgesehenen Meßzeit so weit erfolgen, daß die Konzentrationen der übrigen Komponenten eindeutig bestimmbar sind.

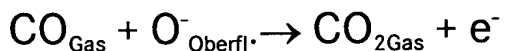
In der hier gezeigten Ausführungsform besteht die gassensitive Schicht 5 aus

10 Zinnoxidkügelchen, d.h. es liegt ein polykristalines Halbleitermaterial vor. Zwischen den Zinnoxidkügelchen befinden sich Potentialbarrieren, die durch die Beaufschlagung mit Gasen moduliert werden. Beispielsweise findet bei der Beaufschlagung mit Luft an der Oberfläche der Zinnoxidkügelchen eine Oberflächenbelegung mit Sauerstoff statt, die temperaturabhängig ist. Durch den physisorbierten bzw. chemisorbierten Sauerstoff

15 entsteht an den Zinnoxidkügelchen bei steigender Temperatur eine Verarmungsrandschicht, d.h. es entsteht eine Potentialbarriere zwischen den einzelnen Kristalliten. Dadurch sinkt die elektrische Leitfähigkeit.

In Figur 2a ist der Reaktionsmechanismus von CO an der gassensitiven Schicht 5 nach

20 heutigem Erkenntnisstand gezeigt. Dabei wird ein CO Molekül an der Oberfläche adsorbiert, welches dort mit einem Oberflächen-Sauerstoffion reagiert, wobei ein  $\text{CO}_2^-$  Molekül und ein Elektron entsteht:



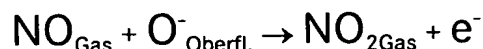
25 Das entstehende  $\text{CO}_2$  desorbiert von der  $\text{SnO}_2$  Oberfläche und das entstehende Elektron wird an das  $\text{SnO}_2$  abgegeben. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit in der  $\text{SnO}_2$  Schicht, d.h. der elektrische Widerstand sinkt. Anders ausgedrückt, die Verarmungsrandschicht wird kleiner und die Potentialbarriere wird reduziert. Bei dieser Messung ist eine

30 Temperatur im Bereich von  $400^\circ\text{C}$  vorteilhaft, da hier eine relativ große Empfindlichkeit vorliegt.

In Figur 2b ist der Reaktionsmechanismus am Beispiel eines NO-Moleküls gezeigt. Es ist zu erkennen, daß der Reaktionsmechanismus von NO an der SnO<sub>2</sub> Schicht ganz ähnlich abläuft wie der Reaktionsmechanismus von CO. Durch ein Sauerstoffion O<sup>-</sup> an der

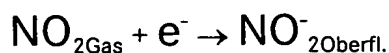
5 Oberfläche der gassensitiven Schicht wird ein NO-Molekül adsorbiert bzw. chemisorbiert,

wobei folgende Reaktion abläuft:



An der Oberfläche werden NO und O<sub>2</sub>-Moleküle desorbiert und es erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit. Auch bei dieser Messung ist der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 400°C und 500°C.

Im Fall von NO<sub>2</sub> findet ein wesentlich komplexerer Reaktionsvorgang statt. Figur 3a zeigt den Reaktionsmechanismus von NO<sub>2</sub> an der gassensitiven Schicht 5 bei einer Temperatur von bis zu 200°C. Dabei wird ein NO<sub>2</sub> Molekül an der Oberfläche der SnO<sub>2</sub>-Schicht 5 adsorbiert und es bindet sich unter Aufnahme eines Elektrons an die Oberfläche:



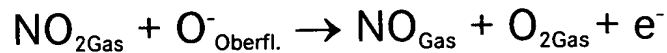
20 Dadurch erhöhen sich die Potentialbarrieren an den SnO<sub>2</sub>-Korngrenzen und die elektrische Leitfähigkeit wird verringert. Anschließend desorbiert ein NO-Molekül von der Oberfläche und läßt ein O<sup>-</sup> an der Oberfläche zurück:



25

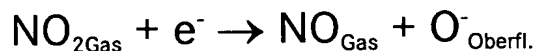
Bei einer höheren Temperatur von ca. 400°C findet eine konzentrationsabhängige Reaktion statt. Der Reaktionsmechanismus von NO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 400°C und bei geringen Konzentrationen ist in Figur 3b gezeigt. Das NO<sub>2</sub> Molekül bindet sich an das nun an der Oberfläche verfügbare O<sup>-</sup> und anschließend werden NO- und O<sub>2</sub>-Moleküle

desorbiert. Dabei wird ein Elektron an die  $\text{SnO}_2$  Schicht abgegeben, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit erhöht:



5

Bei höheren Konzentrationen ist die Reaktion jedoch anders. Figur 3c zeigt den Reaktionsmechanismus von  $\text{NO}_2$  an der  $\text{SnO}_2$  Oberfläche bei hohen Konzentrationen und bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$ . Dabei werden  $\text{NO}_2$  Moleküle adsorbiert, wobei ein Elektron aufgenommen wird. Anschließend desorbiert  $\text{NO}$  von der Oberfläche und es bleibt ein  $\text{O}^-$  an der Oberfläche zurück. Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich:



15

Darüber hinaus hat  $\text{O}_3$  einen starken Effekt bei der Messung, der das Meßsignal wesentlich beeinflusst. Dabei wird ein  $\text{O}^-$  an der Oberfläche der gassensitiven Schicht 5 gebunden und ein  $\text{O}_2$ -Molekül desorbiert von der Oberfläche. Diese Reaktion tritt hauptsächlich im Randbereich der gassensitiven Schicht 5 bzw. bei Dünnschichten auf. Bei dickeren Schichten hingegen bleiben die tiefergelegenen Bereiche unbeeinflusst von  $\text{O}_3$ . Andere Moleküle hingegen, wie z.B.  $\text{CO}$ , gelangen in tiefere Bereiche und reagieren dort mit der gassensitiven Schicht 5 bzw. mit dem  $\text{SnO}_2$ .

20

25

Durch die Mikrokammer 7 ist der Gasvorrat innerhalb der Kammer beschränkt. Durch Diffusion oder Anströmung gelangen nach und nach die in der Kammer 7 befindlichen  $\text{O}_3$ -Moleküle an die Oberfläche der gassensitiven Schicht 5 und werden dort zu  $\text{O}_2$  umgesetzt. Besonders wesentlich dabei ist, daß verbleibenden  $\text{O}_2$ -Moleküle die Messung nicht stören, da das Sensorelement mit der gassensitiven Schicht 5 nicht auf die wenigen vorhandenen  $\text{O}_2$ -Moleküle anspricht.

Nachfolgend werden Messungen beschrieben, die an verschiedenen Gasen durchgeführt wurden.

5    **Figur 4 zeigt das Sensorsignal in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Ozonmessung.**

Zunächst werden die Ventile 8a, 8b, der Kammer 7 (Fig. 1) geöffnet, um in der Kammer einen konstanten Gasfluß zu erreichen. Dadurch wird der Sensor konditioniert. Der Gasfluß besteht aus synthetischer Luft mit 30% relativer Luftfeuchte. Dieser Zustand ist in der Figur 4 durch den Bereich 1 dargestellt. Dabei befindet sich der Sensor im  
10 Gleichgewicht mit der strömenden Umgebungsluft. Nun werden die Ventile 8a, 8b geschlossen und aufgrund der Kammererwärmung steigt die Luftfeuchte in der Kammer, da Wasser von den Kammerwänden desorbiert. Das Sensorsignal sinkt ab und der Endwert wird als Eich- oder Nullgaswert in einem Speicher abgelegt (Bereich 2). Die Luftfeuchtigkeit verringert den elektrischen Widerstand der  $\text{SnO}_2$  Schicht, da das Wasser  
15 auf der  $\text{SnO}_2$  Oberfläche  $\text{OH}^-$  Gruppen bildet, wobei atomarer Wasserstoff frei wird, der zur Reduktion der  $\text{SnO}_2$  Schicht führt.

Im Bereich 3 von Figur 4 werden die Ventile 8a, 8b wieder geöffnet, wodurch der Sensor erneut im Gasfluß konditioniert wird. Die Luftfeuchte sinkt und das Meßsignal steigt. In  
20 diesem Bereich wird der Ausgangszustand wieder hergestellt. Der Bereich 4 zeigt die Zugabe von Ozon (50ppb) zum Gasfluß.

Nun werden die Ventile 8a, 8b wieder geschlossen (Bereich 5). Die eigentliche Meßung wird durchgeführt. In der Kammer 7 herrscht eine No-flow Situation, und aufgrund der  
25 Kammererwärmung steigt die Luftfeuchte in der Kammer, da eine Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  von den Kammerwänden erfolgt. Das Sensorsignal sinkt und das Ozon in der Kammer zerfällt zu  $\text{O}_2$ . Diese geringe Zunahme der  $\text{O}_2$ -Konzentration erkennt der Sensor nicht. Daher erreicht das Sensorsignal S im Bereich 5 den gleichen Endwert wie im Bereich 2. Anschließend werden im Bereich 6 die Ventile wieder geöffnet, der Ausgangszustand wird  
30 wieder hergestellt. Entscheidend bei dieser Messung ist, daß der Sensor das  $\text{O}_3$  nach einer gewissen Zeit, die vom Kammervolumen und von der  $\text{O}_3$ -Konzentration abhängt, nicht

mehr sieht. Das Meßsignal wird also nach einer gewissen Zeit nicht mehr vom  $O_3$  bestimmt.

5     Figur 5 zeigt eine  $NO_2$ -Messung. Im Vergleich zu der  $O_3$  Messung, die in Figur 4 gezeigt ist, sinkt hier das Sensorsignal im Bereich 5 nicht wieder auf den Ausgangswert ab. Hier desorbiert also  $NO_2$  als  $NO$  und  $O_2$  von der Zinnoxidoberfläche, welches in der geschlossenen Meßkammer 7 wieder zu  $NO_2$  aufoxydiert, da das chemische Gleichgewicht bei annähernder Raumtemperatur bei  $NO_2$  bzw.  $N_2O_4$  liegt. Die Größe des Offsets im Bereich 5 ist ein Maß für die  $NO_2$  Konzentration in der geschlossenen Meßkammer 7.

10     Die Ozonkonzentration bzw. die  $NO_2$  Konzentration wird durch Anfitzen einer Funktion an das Meßsignal und Vergleich mit Werten in einer Eich Tabelle ermittelt. Das Meßsignal folgt einer e-Funktion der Form  $S=A + B \times \exp(t/\tau)$ . Fittet man diese Funktion an das Meßsignal an, so erhält man den Endwert, der sich nach unendlich langer Zeit einstellt.  
15     Der sich so ergebende Signalwert wird mittels einer Eich Tabelle einer Ozonkonzentration zugeordnet.

20     Bei der  $NO_2$  Messung in Figur 5 wird der Eichwert aus dem Bereich 2 vom errechneten Endwert aus Bereich 5 abgezogen. Dieser Wert wird dann ebenfalls mittels einer Eich Tabelle einer  $NO_2$ -Konzentration zugeordnet.

25     Figur 6 zeigt das Meßsignal sowohl für eine reine  $NO_2$ -Messung als auch für eine  $O_3$ -Messung, sowie eine Messung, die mit einem Gasgemisch aus  $NO_2$  und  $O_3$  durchgeführt wurde. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß bei der gemischten Zugabe von  $NO_2$  und  $O_3$  das Sensorsignal dem Verlauf der  $NO_2$  Messung folgt. Daraus folgt, daß aus dem gemischten Signal in der No-flow Situation der  $NO_2$ -Anteil bestimmt werden kann. Aus dem Summensignal in der Flow Situation kann bei geringer  $NO_2$ -Konzentration direkt auf die Ozonkonzentration geschlossen werden, da die Antwort des Sensors gegenüber Ozon um Größenordnungen höher ist als gegenüber  $NO_2$ . Bei höheren  $NO_2$ -Konzentrationen wird  
30     die Ozonkonzentration mittels der gemessenen  $NO_2$ -Konzentration berechnet.

Figur 7 zeigt die Abhängigkeit der Sensorempfindlichkeit von Konzentrationen verschiedener Gase. Dabei ist klar zu erkennen, daß die Ozonempfindlichkeit die Empfindlichkeit für alle anderen Gase überwiegt. Für die Signalauswertung bedeutet das, daß zwei Fälle unterschieden werden müssen. Im Bereich von Ozonkonzentrationen größer als 100ppb kann das Meßsignal direkt als Ozonsignal gedeutet werden. Jedoch muß für Konzentrationen unterhalb 100ppb das Ozonsignal um den  $\text{NO}_2$ -Anteil korrigiert werden, da dieses Gas den nächsthöheren Sensoreinfluß hat. Die Korrektur erfolgt mittels dem  $\text{NO}_2$ -Wert, der mittels der No-flow Messung gewonnen wird.

10

Gase wie  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  lassen sich vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umwandeln. Dabei hat  $\text{CO}_2$  keinen Einfluß auf das Meßsignal und die anfallende Menge an  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei kleinen  $\text{CH}_4$  Konzentrationen zu gering, um eine Auswirkung auf das Meßsignal hervorzurufen. Falls bei der Messung Gase auftreten, die nicht getestet wurden, jedoch das Meßergebnis verfälschen könnten, werden geeignete Filter gewählt, die im Bereich der Gassensorik üblich sind und dem Fachmann bekannt sind.

15

20

Das in Fig. 8 gezeigte Beispiel zeigt eine Messung an einem Gas, in dem Stickoxide und  $\text{O}_3$ -Moleküle vorhanden sind. Durch Öffnen der Ventile 8a, 8b wird die Meßkammer 7 über die Gasleitungen 9 mit dem zu analysierenden Gas gefüllt.

Durch den Heizer 3 wird die gassensitive Schicht 5 auf die vorbestimmte Meßtemperatur gebracht bzw. auf dieser Temperatur gehalten, falls sie bereits aufgeheizt ist. Die Meßtemperatur beträgt hier  $400^\circ\text{C}$ . Über die Kontaktelektroden 6a, 6b wird der elektrische Widerstand der gassensitiven Schicht 5 gemessen.

25

30

Fig. 8 zeigt das Meßsignal  $S$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Zu Beginn der Messung bleibt das Signal  $S$  annähernd konstant, während es zum Zeitpunkt  $t_1$  stark ansteigt und zum Zeitpunkt  $t_2$  ein Maximum erreicht. Anschließend erfolgt ein relativ rascher Abfall des Signals  $S$  und es erreicht zum Zeitpunkt  $t_3$  einen annähernd konstanten Wert. Zu Beginn der Messung wird das Meßsignal hauptsächlich durch das vorhandene  $\text{O}_3$  bestimmt, d.h. der Effekt von Stickoxid wird vollkommen überdeckt. Der starke Anstieg des Signals  $S$  bis

zum Zeitpunkt t2 erfolgt aufgrund der oben beschriebenen Reaktion der O<sub>3</sub>-Moleküle an der SnO<sub>2</sub> Oberfläche. Da der Vorrat an O<sub>3</sub>-Molekülen in der Kammer 7 jedoch begrenzt ist und die O<sub>3</sub> Moleküle nach und nach umgesetzt werden erfolgt nun, d.h. nach dem Zeitpunkt t2, eine Verringerung des Meßsignals bzw. des Ohm'schen Widerstands in der SnO<sub>2</sub> Schicht. Zum Zeitpunkt t3 ist das Signal dann vollständig oder fast vollkommen

---

unbeeinflusst von O<sub>3</sub> und der Signalwert S zum Zeitpunkt t3 wird maßgeblich durch die Konzentration der vorhandenen Stickoxide bzw. NO charakterisiert. Daraus läßt sich, unbeeinflusst von O<sub>3</sub>, die Konzentration der Stickoxide in dem Gasgemisch bestimmen.

Je nach Meßzweck bzw. den gestellten Anforderungen können auch mehrere Sensorelemente mit gassensitiven Schichten 5 in der Kammer 7 angeordnet sein. Diese können z.B. bei unterschiedlichen Meßtemperaturen betrieben werden, so daß auf die oben beschriebene Weise verschiedene Gaskomponenten zum Zeitpunkt t3 der Messung bestimmt werden können. Auch ist es möglich, die Konzentrationen verschiedener Gaskomponenten durch Vergleich mit gemessenen Werten bei bekannten Konzentrationen zu ermitteln. Dabei wird der Meßwert zu einem Zeitpunkt herangezogen, an dem die O<sub>3</sub>-Komponente bzw. mindestens eine Komponente vollständig bzw. annähernd vollständig umgesetzt ist, so daß das verbleibende Meßsignal die Konzentrationen der übrigen Komponenten charakterisiert.

Figur 9 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines Gassensorsystems gemäß der vorliegenden Erfindung. Dabei sind zwei Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b in einem System von Gasleitungen 90 parallel zueinander angeordnet. Die Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b wurden oben beschrieben. Über steuerbare Ventile 80 sind die Meßkammer 70a, 70b der Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b befüllbar. Dabei kann die Befüllung mit Gas und das Abschließen der Kammern 70a, 70b je nach den Anforderungen bzw. der beabsichtigten Messung individuell erfolgen.

Figur 10 zeigt die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Ozon unter no-flow Bedingungen bei verschiedenen Ozonkonzentrationen. Aufgetragen ist die Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den Gradienten der Meßkurve, gegen verschiedene Ozonkonzentrationen. In einer großen Meßkammer erfolgt innerhalb eines

vernünftigen Zeitfensters keine Umsetzung des Ozons. Eine kleine Kammergröße führt zur Ozonumsetzung, eine weitere Reduzierung des Volumens erhöht die Umsetzungsgeschwindigkeit.

- 5 Um das Totvolumen in der Kammer 7 bzw. den Kammern 70a, 70b zu minimieren, werden
- 
- Ventile in Flanschbauweise eingesetzt. Das Gasflußsystem ist in den bevorzugten Ausführungsformen aus Polyetheretherketon (PEEK) hergestellt. Dieses Material ist besonders resistent gegenüber den beschriebenen Gasen. Das Gasflußsystem ist durch gezielte Bohrungen in einer Platte bzw. einem Träger realisiert, wodurch das Totvolumen noch weiter minimiert ist. Die besonderen Vorteile dieser Bauweise sind das geringe Kammervolumen und die Möglichkeit einer Messung in einer No-flow Situation in einem besonders kleinen Kammervolumen. Durch Herstellung der Kammer aus Silizium mittels Technologien der Mikromechanik kann das Volumen extrem klein gestaltet werden, wobei eine einfache Herstellung und Wartung möglich ist, was zu einer beträchtlichen
- 15 Kostensenkung führt.

20

25

30



**Patentansprüche**

1. Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit  
einer gassensitiven Schicht (5), deren elektrische Leitfähigkeit durch Kontakt mit  
5 einem Gas veränderbar ist, einem Heizer (3) zum Aufheizen der Schicht (5) auf eine  
definierte Meßtemperatur, Kontaktelektroden (6a, 6b) zur Messung des elektrischen  
Widerstands oder der Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht (5), und  
einer Kammer (7), in der die gassensitive Schicht (5) angeordnet ist, dadurch  
gekennzeichnet,  
10 daß die Kammer nach außen hin abschließbar ist, und  
daß das Volumen der Kammer (7) so klein gewählt ist, daß mindestens eine  
Komponente eines in der Kammer befindlichen Gases oder Gasgemisches innerhalb  
einer vorbestimmten Meßzeit durch Umsetzung weitgehend erschöpft ist.
- 15 2. Halbleiter-Gassensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Regeleinrichtung  
zum treppenstufenförmigen Aufheizen der gassensitiven Schicht (5), so daß einzelne  
Komponenten des Gases bei vorbestimmten Meßtemperaturen selektiv umsetzbar  
sind.
- 20 3. Halbleiter-Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er mit  
Techniken der Mikromechanik hergestellt oder herstellbar ist.
4. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Heizer (3) ein Platin-Heizwiderstand ist, der mäanderförmig angeordnet ist.
- 25 5. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine  
Passivierungsschicht (4), die zwischen dem Heizer (3) und der gassensitiven Schicht  
(5) angeordnet ist und aus  $\text{SiO}_2$  gefertigt ist.
- 30 6. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Kontaktelektroden (6a, 6b) aus Platin gefertigt sind.

7. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch ein Siliziumsubstrat als Träger (1) und eine Nitritmembran (2), die den Heizer (3) vom Träger (1) trennt.
- 5 8. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gassensitive Schicht aus  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , Titanoxid oder organischen Materialien wie Phtallocyanin gefertigt ist.
- 10 9. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Messung der Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , und/oder  $\text{O}_3$  ausgestaltet ist.
- 10 10. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (7) aus Silizium gefertigt oder herstellbar ist.
- 15 11. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kammervolumen  $0,05$  bis  $10\text{cm}^3$ , bevorzugt  $0,3$  bis  $0,7\text{cm}^3$  und insbesondere bevorzugt ca.  $0,5\text{cm}^3$  beträgt.
- 20 12. Gassensorsystem, gekennzeichnet durch mehrere Halbleiter-Gassensoren nach den Ansprüchen 1 bis 11, eine Anordnung von steuerbaren Ventilen (80), sowie Leitungen (90) zur Gaszufuhr und -abfuhr.
- 25 13. Gassensorsystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Gassensoren (10a, 10b) in der Art einer Parallelschaltung angeordnet sind.
- 30 14. Gassensorsystem nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ventile (80) individuell steuerbar sind.
15. Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor, mit den Schritten:  
Bereitstellen eines Halbleiter-Gassensors (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5) in einer abschließbaren Kammer (7; 70),

- Befüllen der Kammer (7; 70) mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch und  
Abschließen der Kammer,  
Aufheizen der gassensitiven Schicht (5) des Halbleiter-Gassensors (10; 10a, 10b)  
und/oder Halten der gassensitiven Schicht auf einer vorbestimmten Meßtemperatur,  
5 Betrachten eines Meßsignals, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven  
Schicht (5) abhängt, zu einem Zeitpunkt, an dem mindestens eine Gaskomponente  
durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, daß sie keinen wesentlichen  
Beitrag mehr zum Meßsignal liefert, und  
Bestimmen des Gehalts zumindest einer übrigen Gaskomponente aus dem  
10 verbleibenden Meßsignal.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßsignal  
zeitabhängig beobachtet wird und die Messung zu mindestens zwei verschiedenen  
Zeitpunkten zur Bestimmung der Gaskomponenten verwendet wird.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei aus dem Maximum des Meßsignals und  
dem anschließenden Abfall des Meßsignals die Konzentration zumindest einer  
Gaskomponente bestimmt wird.
- 20 18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, wobei die Meßtemperatur im Bereich von  
20°C bis 550°C, bevorzugt im Bereich von 50°C bis 400°C und insbesondere  
bevorzugt im Bereich von ca. 200°C und/oder 400°C liegt.
- 25 19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei das Aufheizen schrittweise erfolgt  
und Messungen bei verschiedenen Meßtemperaturen durchgeführt werden.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 19, durchgeführt mit einem Halbleiter-  
Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und/oder einem Gassensorsystem  
nach Anspruch 13 oder 14.

### Zusammenfassung

Ein Halbleiter-Gassensor (10) mit einer gassensitiven Schicht (5), einem Heizer (3) zum Aufheizen der Schicht auf eine definierte Meßtemperatur und Kontaktelektroden (6a, 6b)

- 5 zur Messung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht (5) umfaßt eine
- 
- 10 Mikrokammer (7), in der die gassensitive Schicht (5) angeordnet ist. Die Kammer (7) ist nach außen hin abschließbar und derart gestaltet, daß das Kammervolumen so klein ist, daß mindestens eine Komponente eines zu analysierenden Gases oder Gasgemisches innerhalb einer vorbestimmten Meßzeit durch Umsetzung an der gassensitiven Schicht
- 15 zumindest weitgehend erschöpft ist. Durch den beschränkten Gasvorrat und die Umsetzung einer Komponente des Gases während der Messung können Gase bzw. Gasgemische mit mehreren Komponenten analysiert werden. Dabei wird auf das Meßsignal nach der Umsetzung von mindestens einer Komponente zurückgegriffen. In der Kammer können mehrere Sensorelemente mit gassensitiven Schichten angeordnet sein,
- die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden können. Ein Gassensorsystem besteht z.B. aus mindestens zwei Halbleiter-Gassensoren mit Mikrokammern (7), die in einem System aus Gasleitungen und Ventilen angeordnet und individuell befüllbar sind.
- [Figur 1]

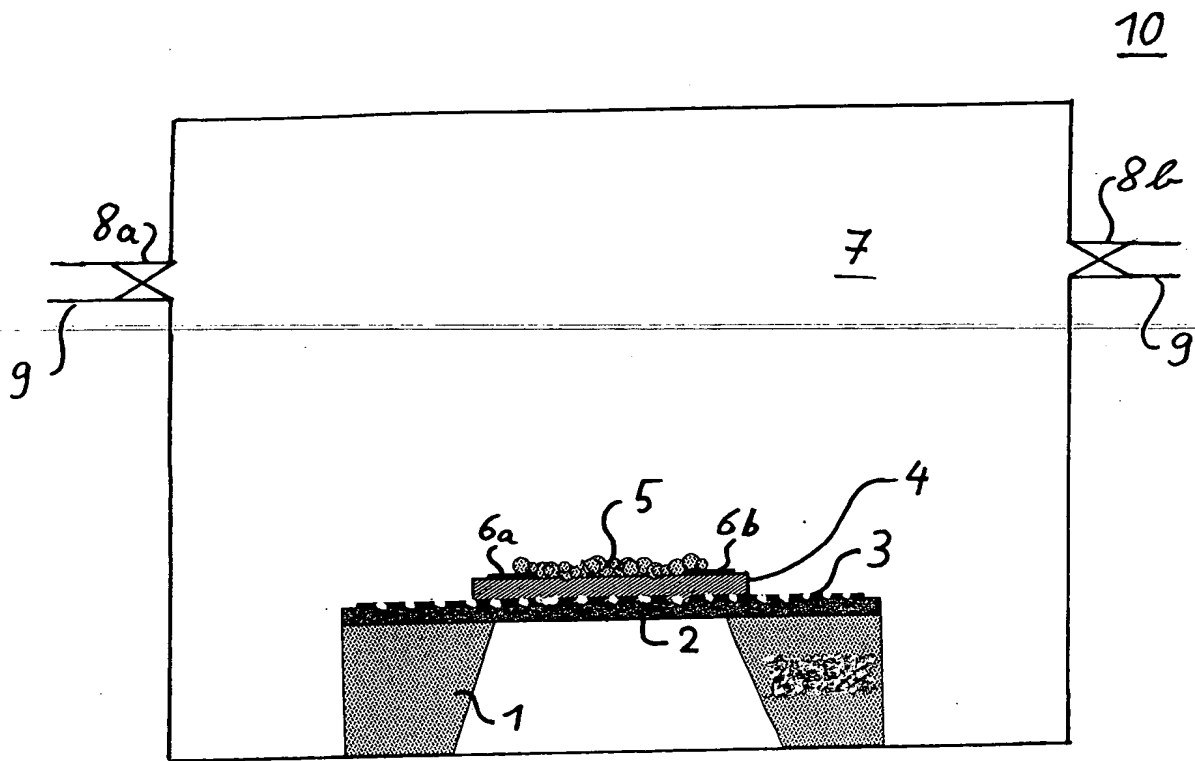


Fig. 1

Fig. 2a

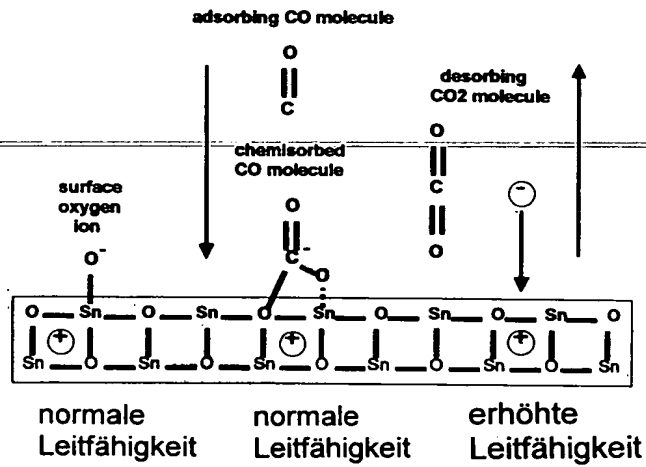
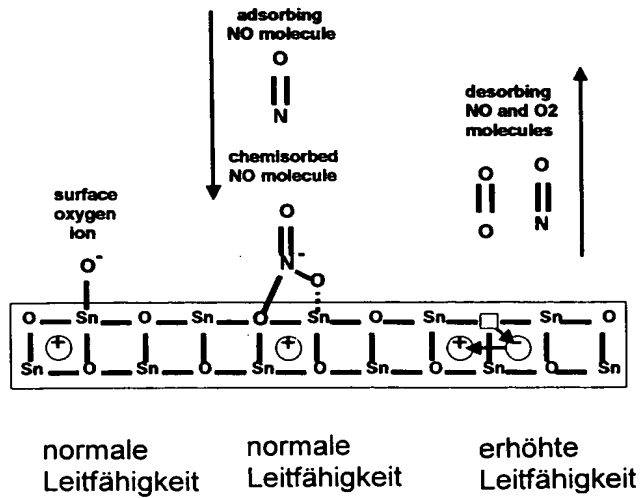


Fig. 2b



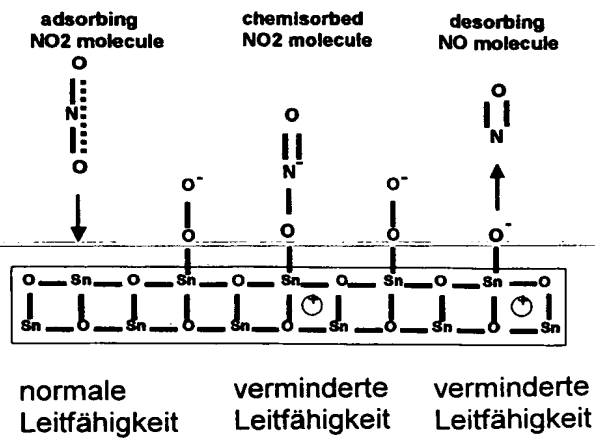


Fig. 3a

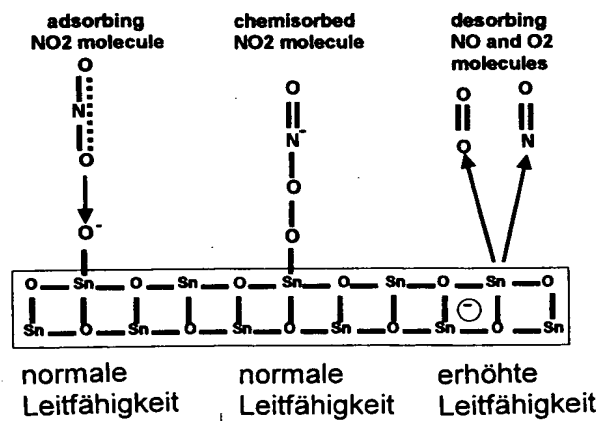


Fig. 3b

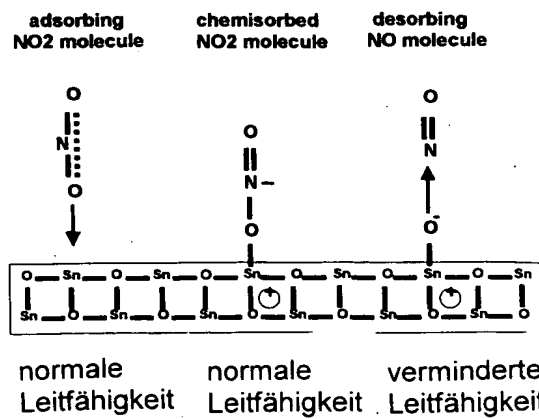


Fig. 3c

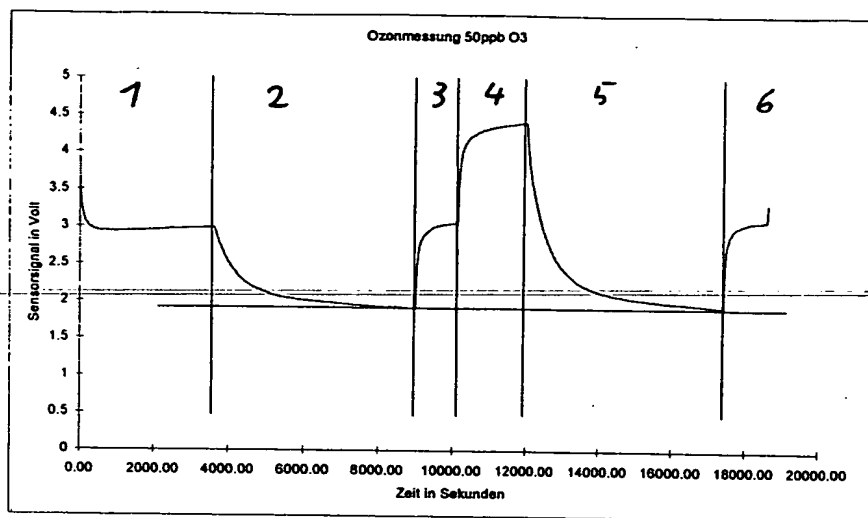


Fig. 4

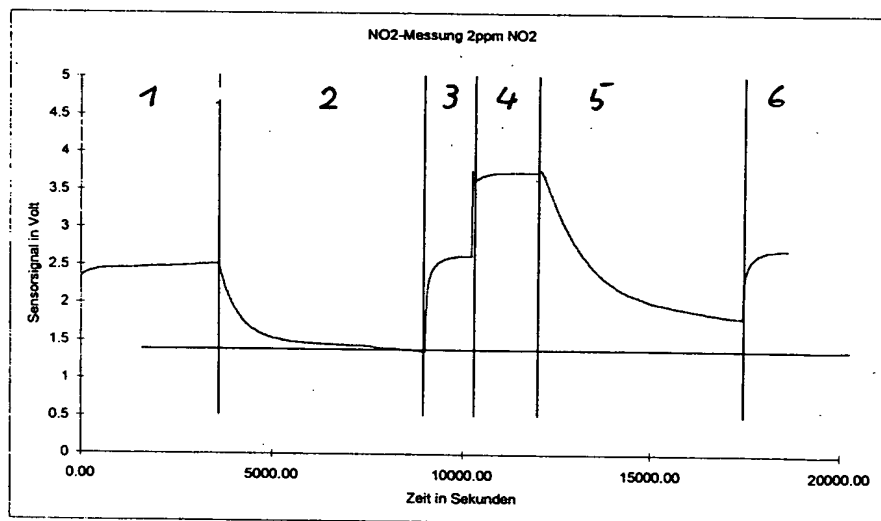


Fig. 5



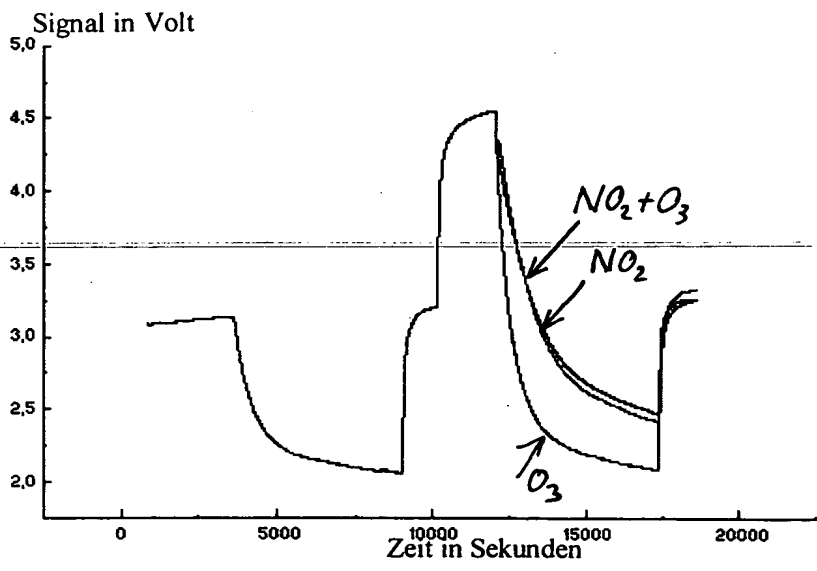


Fig. 6

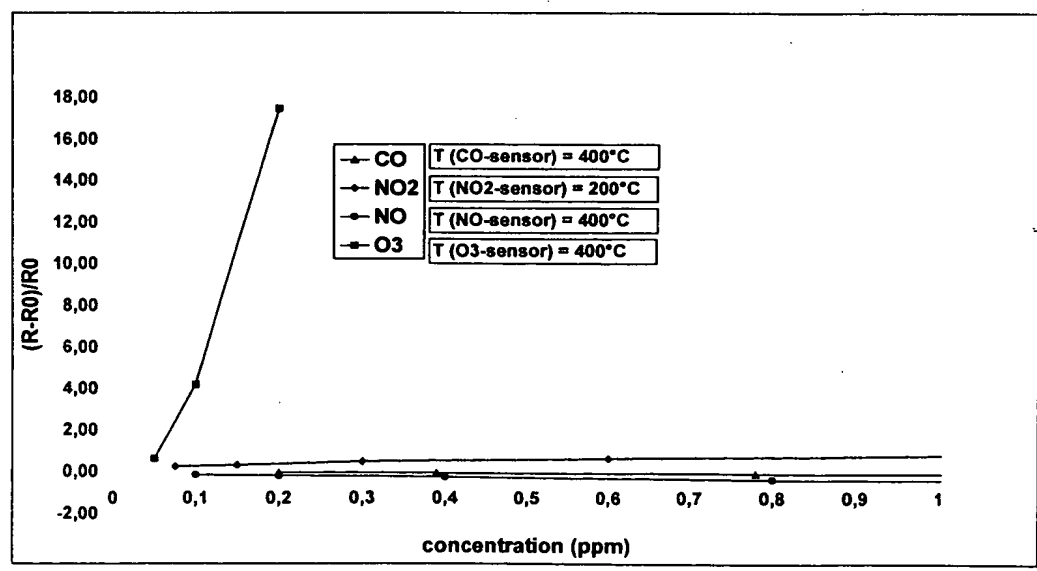


Fig. 7

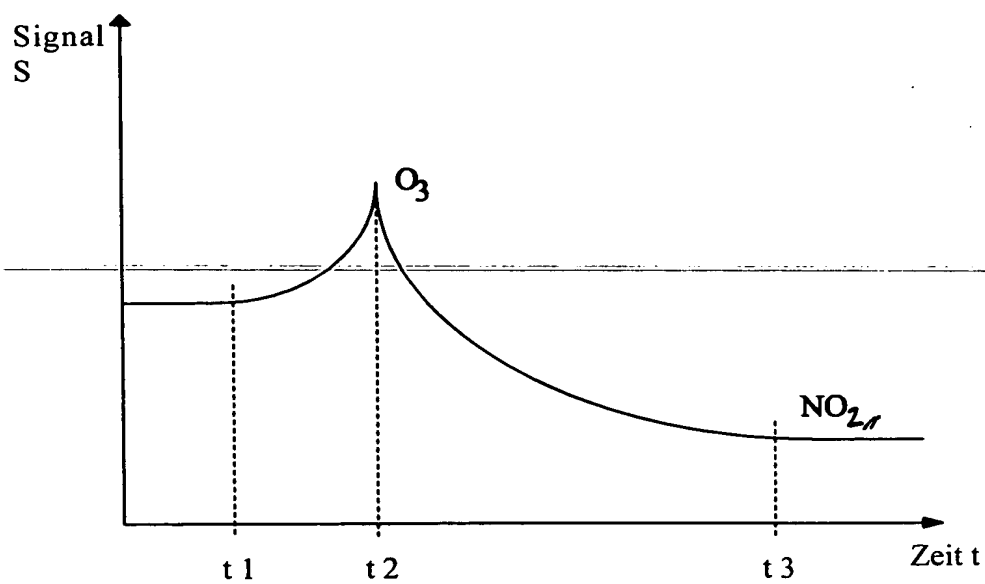


Fig. 8

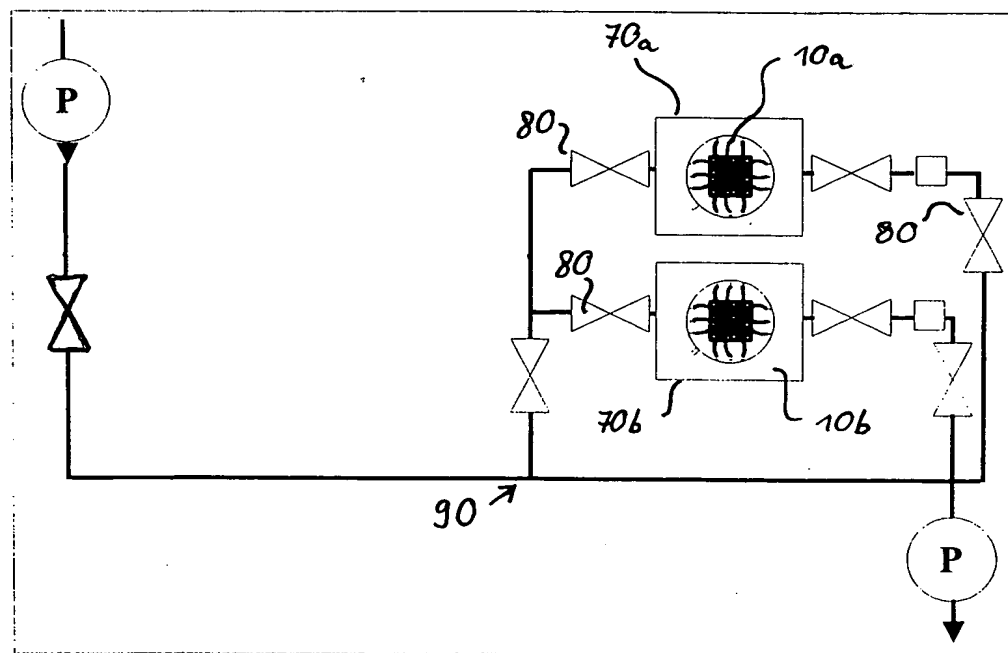


Fig. 9

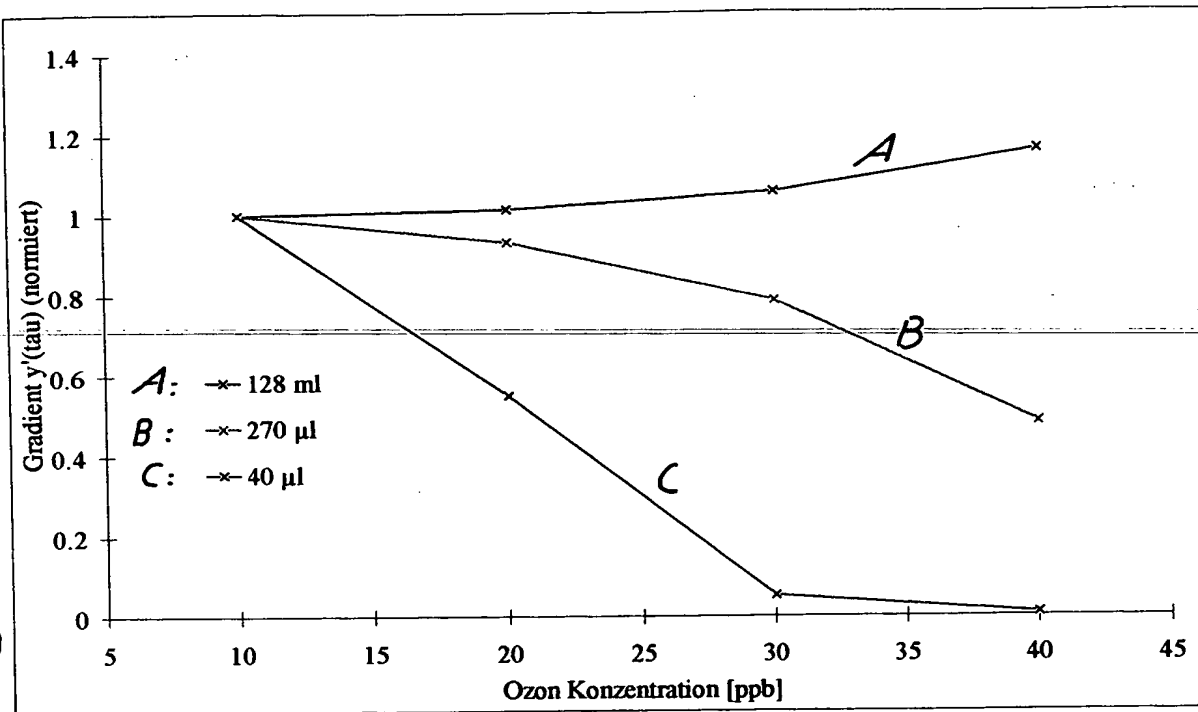


Fig. 10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**